

(12) NACH DEM VEREIN ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juni 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/052998 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09C 1/00,
1/36, 1/24, B82B 3/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2002/013942

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Dezember 2002 (09.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): ITN-NANOVATION GMBH [DE/DE]; Unt-
ertürkheimer Strasse 25, 66117 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NONNINGER,
Ralph [DE/DE]; Rosenstrasse 12, 66123 Saarbrücken
(DE). SCHICHEL, Martin [DE/DE]; Richard-Wag-
ner-Strasse 65, 66125 Dudweiler (DE).

(74) Anwalt: RUFF, WILHELM, BEIER, DAUSTER &
PARTNER; Postfach 10 40 36, 70035 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NANOSCALE CORE/SHELL PARTICLES AND THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: NANOSKALIGE KERN-HÜLLE-TEILCHEN SOWIE DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to methods for producing nanoscale particles with a so-called core and at least one so-called shell. According to the inventive method, either nanoscale particles of an inorganic material having a particle size of < 100 nm or nanoscale particles of a magnetic material having a particle size of < 100 nm are used as the core. To these particles which form the core at least one metal is applied as the shell either in solution or in suspension by radiation-induced redox reaction or at least one organic material by way of a pH change effected by at least one enzyme, thereby obtaining core/shell particles having a core from an inorganic material or a core from a magnetic material with a shell from a metal or a shell from an inorganic material. These core/shell particles are characterized in that they are substantially, preferably completely, present as non-agglomerated particles.

(57) Zusammenfassung: Bei Verfahren zur Herstellung von nanoskaligen Teilchen mit einem sogenannten Kern und mindestens einer sogenannten Hülle werden als Kern entweder nanoskalige Teilchen eines anorganischen Materials mit einer Teilchengröße < 100 nm oder nanoskalige Teilchen eines magnetischen Werkstoffs mit einer Teilchengröße < 100 nm eingesetzt. Auf diese den Kern bildenden Teilchen wird in Lösung oder in Suspension entweder mindestens ein Metall durch eine strahlungsinduzierte Redox-reaktion oder mindestens ein anorganisches Material über eine durch mindestens ein Enzym bewirkte pH-Wertänderung als Hülle aufgebracht. Dementsprechend werden Kern-Hülle-Teilchen mit einem Kern aus einem anorganischen Material oder einem Kern aus einem magnetischen Werkstoff mit einer Hülle aus einem Metall bzw. einer Hülle aus einem anorganischen Material bereitgestellt. Diese Kern-Hülle-Teilchen zeichnen sich dadurch aus, dass sie weitgehend, vorzugsweise vollständig, als nicht-agglomerierte Teilchen vorliegen.

WO 2004/052998 A1

10/537802

JC17 Rec'd PCT/PTO 07 JUN 2005

5

BeschreibungNanoskalige Kern-Hülle-Teilchen sowie deren Herstellung

- 10 Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von nanoskaligen Teilchen mit einem sogenannten Kern und mindestens einer sogenannten Hülle sowie entsprechende Kern-Hülle-Teilchen selbst.

Die Herstellung von Kern-Hülle-Teilchen, im weiteren auch Core-Shell-Teilchen genannt, besitzt industriell eine große Bedeutung. Exemplarisch sei der Bereich der UV-Pigmente und hier speziell die Herstellung von gecoatetem Titandioxid hervorgehoben. Als Halbleitermaterial besitzt Titandioxid eine Bandlücke bei 3,2 eV und ist somit in der Lage, UV-Strahlen zu absorbieren. Als anorganischer UV-Absorber kann es jedoch nur dann eingesetzt werden, wenn seine Oberfläche mit einer oder mehreren Schutzschichten versehen ist. Durch die Absorption von UV-Licht werden im Kristallgitter des Titandioxid reaktive Zwischenstufen, sogenannte Elektronen-Loch-Paare gebildet. Da die Diffusionsgeschwindigkeiten der Elektronen und der Löcher deutlich größer sind als die Rekombinationsgeschwindigkeit, wandern diese reaktiven Zwischenstufen an die Pulveroberfläche und zerstören die die Pulver umgebende Matrix. Industriell üblich sind in diesem Falle drei Schichten aus jeweils Siliciumdioxid, Zirkonoxid und Aluminiumoxid. Ein anderes Beispiel wäre der Schutz von elektrolumineszenten Teilchen durch analoge Schutzschichten vor Wasser oder das Aufbringen von bioabbaubaren Polymeren als temporäre Sperrschicht. Der Stand der Technik kann aufgrund seiner

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Größe und Komplexität hier nur kurz angerissen werden. Wichtig bleibt es aber festzuhalten, daß der Stand der Technik ausschließlich das Coaten von Teilchen beherrscht, die > 100 nm sind. Die Gründe hierfür sind unterschiedlicher Natur.

5

Viele Verfahren, wie z. B. Sprühtrocknen, sind prozeßtechnisch nur für Teilchen geeignet mit Primärteilchengrößen > 1 µm. Andere Verfahren wie Wirbelbettverfahren, CVD (Chemical Vapour Deposition) und PVD (Physical Vapour Deposition) arbeiten entweder bei hohen
10 Temperaturen oder mit hohen Relativgeschwindigkeiten und damit verbundenen hohen kinetischen Energien, wobei beides zu einem Zusammenwachsen der kleinen Teilchen und zwar vor dem eigentlichen Coatingprozeß führt. Isolierte Teilchen mit Teilchengrößen unter 100 nm können auf diesem Wege nicht mit einer Hülle, einem Coating versehen
15 werden.

Prinzipiell kann das Aufbringen einer Schutzhülle um nanoskalige Teilchen nur mit naßchemischen Verfahren erfolgen (physikalische Verfahren würden aufgrund der hohen Temperaturen zu Agglomeraten
20 der Nanoteilchen führen), aber auch naßchemische Verfahren sind darauf angewiesen, daß die zu beschichteten Teilchen vor und während des Coatingprozesses bereits isoliert nebeneinander vorliegen.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt z. B. nanoskaliges Titandioxid analog
25 zur Pigmentchemie mit einer Schutzhülle zu überziehen, aber viele Versuche voneinander isolierte Nanoteilchen nahezu vollständig einzeln mit einer Hülle zu überziehen, sind bisher gescheitert. Grund hierfür ist, daß die vor dem Beschichtungsprozeß vorliegende homogene Teilchenverteilung in Lösung durch die zum Aufbringen der Schutzhülle
30 nötige pH-Wertänderung der Lösung nicht aufrechterhalten werden kann. Die Teilchen agglomerieren, und beschichtet werden dann ausschließlich die Agglomerate.

Bisher befinden sich einige dieser beschichteten, nanoskaligen Teilchen am Markt, doch beweisen elektronenmikroskopische Aufnahmen, daß diese kommerziell verfügbaren Pulver keine isolierten, geccoateten
5 Teilchen enthalten, sondern Teilchentrauben, die mit einem amorphen Überzug miteinander verbunden sind. Viele Anwendungen sind mit Hilfe dieser Pulver nicht durchzuführen.

Somit kommt der Verfahrenstechnik der Beschichtung enorme
10 Bedeutung zu. Eine pH-Wertänderung der Lösung ist häufig unverzichtbar, wenn die Hülle über einen naßchemischen Prozeß, normalerweise einen Fällungsprozeß, aufgebracht werden soll. Entscheidend ist dabei, daß die Fällung sehr homogen erfolgen soll. Ein lokales Eintropfen einer Base ist auch unter Rühren hierfür völlig
15 ungeeignet. Möglich ist eine homogene pH-Wertänderung, z. B. durch die Zersetzung von Harnstoff oder ähnlichen organischen Verbindungen, die unter Bildung von Ammoniak zerstört werden. Die Zersetzung wird üblicherweise durch das Applizieren einer erhöhten Temperatur initiiert. Eine so initiierte pH-Wertänderung erfolgt spontan und meist sehr rasch,
20 da sich sehr schnell ein Gleichgewicht einstellt. Durch die Ausbildung des Gleichgewichtes wird der Harnstoff aber nur teilweise zersetzt, so daß der pH-Wert nicht so hoch (basisch) werden kann, wie er sein müßte, um ein vollständiges Coating zu erzielen. Ein naßchemischer Verfahrensschritt, der ohne pH-Wertänderung zu einem Coating um
25 Teilchen führt, kann nur durch eine an der Oberfläche der Nanoteilchen stattfindende chemische oder physikalische Reaktion erfolgen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, bestimmte nanoskalige Teilchen mit einem sogenannten Kern und mindestens
30 einer sogenannten Hülle bereitzustellen, die nahezu agglomeratfrei oder sogar vollständig agglomeratfrei vorliegen. Zu diesem Zweck sollen entsprechende Verfahren zur Herstellung solcher Kern-Hülle-Teilchen

entwickelt werden. Auf diese Weise sollen die geschilderten Nachteile des Standes der Technik vermieden oder doch weitgehend ausgeschlossen werden.

- 5 Diese Aufgabe wird gelöst durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 4. Bevorzugte Verfahrensführungen sind in den abhängigen Ansprüchen 2 und 3 bzw. 5 bis 11 dargestellt. Darüber hinaus wird die Aufgabe gelöst durch die Kern-Hülle-Teilchen mit den Merkmalen der
- 10 Ansprüche 12, 13, 18 und 19. Bevorzugte Ausführungen dieser Kern-Hülle-Teilchen sind in den abhängigen Ansprüchen 14 bis 17 und 20 bis 25 dargestellt. Bevorzugte Verwendungen von erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Teilchen sind Gegenstand der Verwendungsansprüche 26 bzw. 27. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch
- 15 Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

- Gemäß der ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zur Herstellung von nanoskaligen Kern-Hülle-Teilchen nanoskalige Teilchen eines anorganischen Materials mit einer Teilchengröße < 100
- 20 nm als Kern eingesetzt. Auf diese Teilchen, die wie erwähnt den Kern der Kern-Hülle-Teilchen bilden, wird mindestens ein Metall als Hülle aufgebracht, und zwar in Lösung oder in Suspension durch eine strahlungsinduzierte Redoxreaktion. Vorzugsweise wird bei diesem Verfahren die Redoxreaktion durch UV-Strahlung induziert.
- 25 Insbesondere kann es sich bei dem als Hülle aufgetragenen Metall um Kupfer oder Silber handeln.

- Durch dieses (erste) erfindungsgemäße Verfahren wird eine Metallschicht naßchemisch auf der Oberfläche der nanoskaligen
- 30 Kernteilchen abgeschieden. Dabei erfolgt eine Reduktion der in Lösung oder in Suspension befindlichen Metallionen und zwar direkt auf der Oberfläche der den Kern bildenden nanoskaligen Teilchen. Die

- anorganischen Materialien, die als Kernteilchen eingesetzt werden können, werden später in der Beschreibung noch näher erläutert. Bereits jetzt hervorgehoben werden soll jedoch, daß sich als nanoskalige Teilchen für den Kern insbesondere anorganische
- 5 Materialien mit Halbleitereigenschaften eignen. Solche Halbleitermaterialien mit Bandlücken vorzugsweise zwischen 2 eV und 5 eV können durch UV-Anregung Elektronen-Loch-Paare bilden. Die gebildeten Elektronen wandern an die Oberfläche der Kernteilchen und reduzieren die sich dort befindenden Metallionen, d. h. vorzugsweise die
- 10 Silberionen und/oder Kupferionen. Durch diesen Prozeß scheidet sich an der Oberfläche der Kernteilchen ein Metallfilm bzw. eine Metallschicht ab. Bevorzugte Halbleitermaterialien mit entsprechenden Bandlücken sind Titandioxid und Ceroxid.
- 15 Bei einer zweiten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von nanoskaligen Kern-Hülle-Teilchen werden nanoskalige Teilchen eines magnetischen Werkstoffs mit einer Teilchengröße < 100 nm als Kern eingesetzt. Dann wird auf diese Teilchen, die wie erwähnt den Kern des Kern-Hülle-Teilchens bilden, mindestens ein
- 20 anorganisches Material als Hülle aufgebracht, und zwar in Lösung oder in Suspension über eine pH-Wertänderung, die durch mindestens ein Enzym bewirkt wird. Vorzugsweise erfolgt die pH-Wertänderung durch Zersetzung von Harnstoff mittels Urease. Als magnetischer Werkstoff können grundsätzlich alle magnetischen, insbesondere alle
- 25 ferromagnetischen Werkstoffe eingesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich bei dem magnetischen Werkstoff um Eisenoxid, insbesondere um Magnetit.
- Durch dieses (zweite) erfindungsgemäße Verfahren werden im
- 30 wesentlichen zwei Vorteile erhalten. Zum einen erhält man Kern-Hülle-Teilchen, deren Kern sich durch ein von außen angelegtes Magnetfeld steuern läßt. Damit erschließen sich für solche Teilchen ganz neue

Anwendungsgebiete. Zum anderen wird durch die mit Hilfe eines Enzyms bewirkte pH-Wertänderung eine schnelle und vollständige Umhüllung einzelner Kernteilchen mit dem Hüllenmaterial realisiert. Dadurch wird die Agglomeration der den Kern bildenden Teilchen
5 verhindert. Durch die Zugabe von Enzymen lassen sich die bei dem Aufbringen der Hülle ablaufenden Zersetzungsreaktionen, wie beispielsweise die Reaktion von Harnstoff zu Ammoniak, sehr gut steuern. Enzyme vom Typ Urease zersetzen Harnstoff vollständig, so daß ausreichend hohe pH-Werte einstellbar sind. Da sich die
10 Enzymreaktion durch die Parameter Temperatur und pH-Wert beeinflussen läßt, gelingt es so auch, die Fällungsreaktion über einen längeren Zeitraum, insbesondere über mehrere Stunden, durchzuführen, um so ganz gezielt Schichtdicken einzustellen. Dabei wird, wie bereits erwähnt, erreicht, daß die Nanoteilchen ihre Individualität auch nach
15 dem Aufbringen der Hülle, dem Coaten, behalten.

Bei beiden geschilderten Verfahrensvarianten wird vorzugsweise das für die Herstellung der Lösung oder der Suspension verwendete Lösungsmittel nach dem Aufbringen der Hülle wieder entfernt. Dann
20 kann das durch das Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Pulver calciniert werden. Unter Calcinieren soll hier das Erhitzen der pulverförmigen Materialien bis zu einem bestimmten Zersetzungsgrad verstanden werden, wobei das in den Materialien enthaltene Kristallwasser mindestens teilweise oder vorzugsweise vollständig
25 entfernt wird.

Die bei den beiden geschilderten Verfahrensvarianten eingesetzten anorganischen Materialien können weitgehend frei gewählt werden. Es handelt es sich dabei insbesondere um ein nanoskaliges Oxid-, Sulfid,
30 Carbid- oder Nitridpulver. Nanoskalige Oxidpulver sind bevorzugt. Es können alle Pulver eingesetzt werden, die üblicherweise für das Pulversintern verwendet werden. Beispiele sind (gegebenenfalls

hydratisierte) Oxide wie ZnO, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃, CdO, SiO₂, TiO₂, In₂O₃, ZrO₂, Yttrium-stabilisiertes ZrO₂, Al₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃, oder WO₃, aber auch Phosphate, Silikate, Zirkonate, Aluminate und Stannate, Sulfide wie CdS, ZnS, PbS und Ag₂S, Carbide wie WC, CdC₂ oder SiC, Nitride wie BN, AlN, Si₃N₄ und Ti₃N₄, entsprechende Mischoxide wie Metall-Zinn-Oxide, z. B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Antimon-Zinn-Oxid, Fluor-dotiertes Zinnoxid und Zn-dotiertes Al₂O₃, Leuchtpigmente mit Y- oder Eu-haltigen Verbindungen, oder Mischoxide mit Perowskitstruktur wie BaTiO₃, PbTiO₃ und Bleizirkontitanat (PZT). Weiterhin können auch Mischungen der angegebenen Pulverteilchen eingesetzt werden.

Im Fall der Umhüllung des nanoskaligen anorganischen Materials mit einem Metall als Hülle werden als Kern bevorzugt nanoskalige Teilchen eingesetzt, bei denen es sich um ein Oxid, Oxidhydrat, Chalkogenid, Nitrid oder Carbid von Si, Al, B, Zn, Zr, Cd, Ti, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo oder W, besonders bevorzugt von Fe, Zr, Al, Zn, W, und Ti handelt. Besonders bevorzugt werden Oxide eingesetzt. Bevorzugte nanoskalige, anorganische Feststoffteilchen sind Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid, Eisenoxid, Siliciumcarbid, Wolframcarbid und Siliciumnitrid.

Im Fall der Verwendung des nanoskaligen anorganischen Materials als Hüllenmaterial werden bevorzugt (gegebenenfalls hydratisierte) Oxide gewählt wie ZnO, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃, CdO, SiO₂, TiO₂, In₂O₃, ZrO₂, Yttrium-stabilisiertes ZrO₂, Al₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃, oder WO₃, aber auch entsprechende Mischoxide wie Metall-Zinn-Oxide, z. B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Antimon-Zinn-Oxid, Leuchtpigmente mit Y- oder Eu-haltigen Verbindungen, oder Mischoxide mit Perowskitstruktur wie BaTiO₃, PbTiO₃ und Bleizirkontitanat (PZT).

Desweiteren umfaßt die Erfindung zwei Varianten von Kern-Hülle-Teilchen mit einem sogenannten Kern und mindestens einer sogenannten Hülle.

- 5 Bei der ersten Variante sind die erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Teilchen dadurch definiert, daß es sich bei dem Kern um nanoskalige Teilchen eines anorganischen Materials mit einer Teilchengröße < 100 nm und bei der Hülle um mindestens ein Metall handelt. Dabei liegen diese Kern-Hülle-Teilchen weitgehend, vorzugsweise vollständig, als
10 nicht-agglomerierte Teilchen vor.

- Insbesondere die erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Teilchen dieser ersten Variante sind erhältlich bzw. herstellbar durch das oben definierte Verfahren, bei dem ein Metall durch eine strahlungsinduzierte
15 Redoxreaktion, vorzugsweise durch UV-Strahlung, als Hülle auf ein nanoskaliges anorganisches Kernmaterial aufgebracht wird.

- Die erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Teilchen der ersten Variante (Kern = nanoskaliges anorganisches Material; Hülle = Metall) können aus den
20 bereits oben im Zusammenhang mit dem (ersten) erfindungsgemäßen Verfahren beschriebenen Materialien aufgebaut sein. Bevorzugt sind Kern-Hülle-Teilchen der ersten Variante, bei denen das anorganische Material Halbleitereigenschaften besitzt und/oder bei denen das anorganische Material ein nanoskaliges Oxidpulver ist. Insbesondere
25 handelt es sich bei dem anorganischen Material, das den Kern solcher Teilchen bildet, um Titanoxid (TiO_2). Als Metall, das die Hülle solcher Teilchen bildet, werden insbesondere Metalle mit biozider Wirkung, und dabei vorzugsweise Silber oder Kupfer, eingesetzt. Dementsprechend sind bevorzugte Kern-Hülle-Teilchen der ersten Variante aus einem
30 Titanoxid-Kern und einer Hülle aus Silber und/oder Kupfer aufgebaut.

Bei einer zweiten Variante sind die erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Teilchen mit einem sogenannten Kern und mindestens einer sogenannten Hülle dadurch definiert, daß es sich bei dem Kern um nanoskalige Teilchen eines magnetischen Werkstoffs mit einer Teilchengröße < 100 nm und bei der Hülle um mindestens ein anorganisches Material handelt. Auch bei dieser Variante liegen die Kern-Hülle-Teilchen weitgehend, vorzugsweise vollständig, als nicht-agglomerierte Teilchen vor.

10 Insbesondere diese erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Teilchen der zweiten Variante sind durch das oben beschriebene Verfahren herstellbar oder erhältlich, bei dem ein anorganisches Material über eine durch mindestens ein Enzym bewirkte pH-Wertänderung als Hülle auf einen nanoskaligen magnetischen Werkstoff aufgebracht wird.

15

Als magnetischer Werkstoff können grundsätzlich, wie bereits im Zusammenhang mit dem (zweiten) erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben, alle magnetischen, insbesondere alle ferromagnetischen, Werkstoffe eingesetzt werden. Insbesondere handelt es sich bei dem magnetischen Werkstoff um Eisenoxid, vorzugsweise um Magnetit. Bezüglich der bei dieser zweiten Variante verwendeten Hüllenmaterialien kann ebenfalls auf die obige Beschreibung verwiesen werden. Vorzugsweise handelt es sich bei den entsprechenden anorganischen Materialien um ein nanoskaliges Oxidpulver, insbesondere um Titanoxid (TiO_2). Dementsprechend sind bei den erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Teilchen der zweiten Variante solche mit einem Kern aus Eisenoxid, insbesondere Magnetit, und einer Hülle aus Titanoxid bevorzugt.

30 Bei beiden Varianten der erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Teilchen besitzen die nanoskaligen Teilchen, die den Kern bilden (anorganisches Material oder magnetischer Werkstoff), vorzugsweise eine

Teilchengröße zwischen 5 nm und 50 nm, insbesondere zwischen 5 nm und 20 nm.

Die erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Teilchen selbst besitzen eine
5 (durchschnittliche) Teilchengröße zwischen 5 nm und 100 nm, vorzugsweise zwischen 10 nm und 50 nm. Innerhalb des letztgenannten Bereiches sind (durchschnittliche) Teilchengrößen zwischen 20 nm und 45 nm weiter bevorzugt. Bevorzugte Schichtstärken für die Hülle liegen zwischen 0,1 nm und 20 nm, insbesondere zwischen 1 nm und 10 nm.
10 Bei der Erfindung können bevorzugte Schichtstärken (Coatingdicken) zwischen 0,1 nm und 2 nm problemlos realisiert werden

Es versteht sich, daß die Erfindung nicht auf die Herstellung und Bereitstellung von Kern-Hülle-Teilchen mit einem Kern und nur einer
15 Hüllschicht beschränkt ist. Je nach gewünschter Anwendung können auf ein Kernmaterial, vorzugsweise nacheinander, zwei oder mehr Hüllschichten aufgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Teilchen beider Varianten liegen
20 üblicherweise als nanoskaliges Pulver vor, wie es beispielsweise nach den beschriebenen Verfahren durch Entfernung des Lösungsmittels und Calcinieren erhalten wird. Bei anderen bevorzugten Ausführungsformen sind die erfindungsgemäßen Teilchen entweder auf einen anorganischen oder organischen Träger aufgebracht oder in eine
25 anorganische oder organische Matrix eingebracht. Auf diese Weise können sie die für die gewünschte Anwendung erforderliche Wirkung besser entfalten.

Schließlich umfaßt die Erfindung bestimmte bevorzugte Verwendungen
30 der erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Teilchen. So sind die Kern-Hülle-Teilchen der ersten Variante (Kern = nanoskaliges anorganisches Material; Hülle = Metall) in besonderer Weise als Biozide, d. h. als

Substanzen, die das Bakterienwachstum hemmen oder vollständig stoppen, geeignet. Die erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Teilchen der zweiten Variante (Kern = nanoskaliger magnetischer Werkstoff; Hülle = anorganisches Material) sind in besonderer Weise zur

5 Abwasseraufbereitung, insbesondere zur Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern, geeignet. Es ist bekannt, daß sich beispielsweise Titandioxid dazu eignet, Schwermetalle aus Gewässern abzutrennen, indem sich die Schwermetallkationen bei Gegenwart eines organischen Reduktionsmittels auf der Titandioxid-Oberfläche

10 abscheiden. Das bisher ungelöste Problem besteht aber darin, die mit Schwermetallen beladenen Teilchen wieder aus dem Gewässer zu entfernen. Bisher gelingt dies nur sehr umständlich und schwierig über Filteranlagen. Mit den erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Teilchen der zweiten Variante (z. B.: Kern = Eisenoxid; Hülle = Titandioxid) wird

15 dieses Problem gelöst, da sich diese Kern-Hülle-Teilchen durch das Anlegen eines Magnetfelds aus dem Wasser/Abwasser entfernen lassen.

Die beschriebenen und weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich

20 aus der jetzt folgenden Beschreibung von Beispielen in Verbindung mit den Ansprüchen. Dabei können die einzelnen Merkmale der Erfindung jeweils für sich allein oder in Kombination miteinander verwirklicht sein.

25

Beispiele

Beispiel 1 Silberbeschichtete Titandioxid-Nanoteilchen

30 Zur Herstellung erfindungsgemäßer Kern-Hülle-Teilchen mit einem Kern aus Titandioxid und einer Hülle aus Silber wird entsprechend der ersten beanspruchten Verfahrensvariante vorgegangen. Dabei wird das Silber zunächst in Form von Ionen auf der Titandioxid-

5 Oberfläche adsorbiert und dann durch Elektronen, welche durch UV-Strahlung induziert werden, reduziert. Die Schichtdicke des Silbers kann dabei durch die Konzentration der Silberionen in der Suspension/Lösung und durch die Intensität und Dauer der UV-

10 Im konkreten Beispiel wird eine Menge von 1 g nanoskaligem Titandioxid-Pulver (Titandioxid P 25, Degussa, Deutschland) in einer salzsauren wäßrigen Lösung (pH-Wert = 2) unter stetigem Rühren suspendiert. Dieser Suspension wird Silbernitrat als leicht wasserlösliches Silbersalz hinzugefügt, wobei die Menge an Silbernitrat in Abhängigkeit von der gewünschten Schichtdicke der Silber-Hüllschicht gewählt wird. Danach wird die Suspension 10 min unter stetigem Rühren mit einer UV-Lampe (ohne Filter, Leistung zwischen 80 und 120 Watt) bestrahlt. Im Anschluß daran erfolgt die Aufarbeitung des silberbeschichteten Titandioxids durch Zentrifugieren, Waschen mit Wasser oder Dialysieren über eine semipermeable Membran.

20 Bei der gewählten Bestrahlungszeit von 10 min können in Abhängigkeit von der Konzentration der Silberionen die folgenden Schichtstärken erhalten werden:

- | | | |
|----|------------------------|---------------------|
| 25 | - 0,01 mol Silberionen | Schichtdicke 0,1 nm |
| | - 0,12 mol Silberionen | Schichtdicke 1 nm |
| | - 0,32 mol Silberionen | Schichtdicke 2 nm |

30 Wie eingangs erwähnt kann die Schichtdicke der Silberschicht auch durch die Bestrahlungsdauer variiert werden. Geht man von 1 g Titandioxid und einer Silberionen-Konzentration von 0,12 mol aus, dann wirkt sich die Dauer der UV-Bestrahlung wie folgt aus:

- | | | |
|---|--------------------|--------------------------|
| - | 1 min UV-Strahlung | Schichtdicke ca. 0,15 nm |
| - | 5 min UV-Strahlung | Schichtdicke ca. 0,65 nm |

- 10 min UV-Strahlung Schichtdicke ca. 1 nm

Beispiel 2 Ceroxidbeschichtete Magnetit-Nanoteilchen

5

Zur Herstellung erfindungsgemäßer Kern-Hülle-Teilchen mit einem Kern aus Magnetit und einer Hülle aus Ceroxid wird entsprechend der zweiten beanspruchten Verfahrensvariante vorgegangen. Durch die gezielte homogene pH-Wertänderung (Zersetzung von Harnstoff) wird das in der Dispersion enthaltene Cer auf der Oberfläche des Magnetits als Ceroxid abgeschieden.

10

15

20

25

Im konkreten Beispiel wird eine Menge von 10 g nanoskaligem magnetischen Magnetit-Pulver (mittlere Größe ca 10 nm) in 500 ml dionisiertem Wasser suspendiert. Diese Suspension wird mit einem Polyvinylbinder versetzt, der die Anlagerung des Hüllmaterials an das Kernmaterial Magnetitpulver unterstützt. Im vorliegenden Fall wird ein Bindergehalt von 1 Gew.-% gewählt, wobei ganz allgemein Bindergehalte zwischen 0,2 Gew.-% und 2 Gew.-% problemlos möglich sind. Zu der dann erhaltenen Suspension werden unter Rühren 1,9 g Cer (III) Chlorid sowie 0,4 g Urease zugegeben. Nachdem sich ein konstanter pH-Wert eingestellt hat, werden zu der Suspension 40 g Harnstoff zugegeben. Die Suspension wird anschließend 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung der erhaltenen Ceroxidbeschichteten Magnetit-Nanoteilchen erfolgt wie in Beispiel 1.

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von nanoskaligen Teilchen mit einem
5 sogenannten Kern und mindestens einer sogenannten Hülle, bei
dem als Kern nanoskalige Teilchen eines anorganischen Materials
mit einer Teilchengröße < 100 nm eingesetzt werden, und auf
diese den Kern bildenden Teilchen in Lösung oder in Suspension
durch eine strahlungsinduzierte Redoxreaktion mindestens ein
10 Metall als Hülle aufgebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Redoxreaktion durch UV-Strahlung induziert wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch
gekennzeichnet, daß es sich bei dem Metall um Kupfer oder Silber
handelt.
4. Verfahren zur Herstellung von nanoskaligen Teilchen mit einem
20 sogenannten Kern und mindestens einer sogenannten Hülle, bei
dem als Kern nanoskalige Teilchen eines magnetischen
Werkstoffs mit einer Teilchengröße < 100 nm eingesetzt werden,
und auf diese den Kern bildenden Teilchen in Lösung oder in
Suspension über eine durch mindestens ein Enzym bewirkte pH-
25 Wertänderung mindestens ein anorganisches Material als Hülle
aufgebracht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die pH-
Wertänderung durch Zersetzung von Harnstoff mittels Urease
30 bewirkt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem magnetischen Werkstoff um Eisenoxid, vorzugsweise um Magnetit, handelt.
- 5 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Aufbringen der Hülle das Lösungsmittel entfernt und vorzugsweise das so erhaltene Pulver calciniert wird.
- 10 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem anorganischen Material um nanoskalige Oxid-, Sulfid-, Carbid- oder Nitridpulver, vorzugsweise um nanoskalige Oxidpulver, handelt.
- 15 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, insbesondere nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Material Halbleitereigenschaften besitzt.
- 20 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, insbesondere nach Anspruch 8 oder Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem anorganischen Material um Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid, Eisenoxid, Ceroxid, Siliciumcarbid oder Wolframcarbid handelt.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim anorganischen Material um Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Titanoxid (TiO_2) handelt.
- 30 12. Kern-Hülle-Teilchen mit einem sogenannten Kern und mindestens einer sogenannten Hülle, wobei

- es sich bei dem Kern um nanoskalige Teilchen eines anorganischen Materials mit einer Teilchengröße < 100 nm handelt,
 - es sich bei der Hülle um mindestens ein Metall handelt, und
 - 5 - die Kern-Hülle-Teilchen weitgehend, vorzugsweise vollständig, als nicht-agglomerierte Teilchen vorliegen.
13. Kern-Hülle-Teilchen mit einem sogenannten Kern und mindestens einer sogenannten Hülle, herstellbar durch das Verfahren nach
- 10 Anspruch 1 oder Anspruch 2.
14. Kern-Hülle-Teilchen nach Anspruch 12 oder Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Material Halbleitereigenschaften besitzt.
- 15
15. Kern-Hülle-Teilchen nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem anorganischen Material um ein nanoskaliges Oxidpulver handelt.
- 20 16. Kern-Hülle-Teilchen nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem anorganischen Material um Titanoxid (TiO_2) handelt.
17. Kern-Hülle-Teilchen, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim
- 25 dem Metall um Silber oder Kupfer handelt.
18. Kern-Hülle-Teilchen mit einem sogenannten Kern und mindestens einer sogenannten Hülle, wobei
- es sich bei dem Kern um nanoskalige Teilchen eines magnetischen Werkstoffs mit einer Teilchengröße < 100 nm handelt,
- 30

- es sich bei der Hülle um mindestens ein anorganisches Material handelt, und
- die Kern-Hülle-Teilchen weitgehend, vorzugsweise vollständig, als nicht-agglomerierte Teilchen vorliegen.

5

19. Kern-Hülle-Teilchen mit einem sogenannten Kern und mindestens einer sogenannten Hülle, herstellbar durch das Verfahren nach Anspruch 4 oder Anspruch 5.
- 10 20. Kern-Hülle-Teilchen nach Anspruch 18 oder Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem magnetischen Werkstoff um Eisenoxid, vorzugsweise um Magnetit, handelt.
- 15 21. Kern-Hülle-Teilchen nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem anorganischen Material um ein nanoskaliges Oxidpulver handelt.
- 20 22. Kern-Hülle-Teilchen nach einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem anorganischen Material um Titanoxid (TiO_2) handelt.
- 25 23. Kern-Hülle-Teilchen nach einem der Ansprüche 12 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Teilchen, die den Kern bilden, eine Teilchengröße zwischen 5 nm und 50 nm, vorzugsweise zwischen 5 nm und 20 nm, besitzen.
- 30 24. Kern-Hülle-Teilchen nach einem der Ansprüche 12 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Kern-Hülle-Teilchen eine Teilchengröße zwischen 5 nm und 100 nm, vorzugsweise zwischen 10 nm und 50 nm, insbesondere zwischen 20 nm und 45 nm, besitzen.

25. Kern-Hülle-Teilchen nach einem der Ansprüche 12 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf einen anorganischen oder organischen Träger aufgebracht oder in eine anorganische oder organische Matrix eingebracht sind.

5

26. Verwendung der Kern-Hülle-Teilchen nach einem der Ansprüche 12 bis 17 und 23 bis 25 als Biozide.

27. Verwendung der Kern-Hülle-Teilchen nach einem der Ansprüche 18 bis 25 zur Abwasseraufbereitung, insbesondere zur Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern.

10

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/13942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09C1/00 C09C1/36 C09C1/24 B82B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C B82B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	DE 101 31 173 A (ITN NANOVAION GMBH) 16 January 2003 (2003-01-16) the whole document	1-27
A	WO 99 46351 A (AVERITT RICHARD D ;HALAS NANCY J (US); OLDENBURG STEVEN J (US); WM) 16 September 1999 (1999-09-16) examples 1,4	1-27

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 September 2003

Date of mailing of the international search report

15/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PCT/EP 02/13942

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10131173	A	16-01-2003	DE 10131173 A1	16-01-2003
WO 9946351	A	16-09-1999	US 6344272 B1	05-02-2002
			AU 2994799 A	27-09-1999
			CA 2329436 A1	16-09-1999
			EP 1062291 A1	27-12-2000
			US 2002187347 A1	12-12-2002
			WO 9946351 A1	16-09-1999
			US 2002169235 A1	14-11-2002
			US 6428811 B1	06-08-2002
			US 2001002275 A1	31-05-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 02/13942

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09C1/00 C09C1/36 C09C1/24 B82B3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09C B82B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	DE 101 31 173 A (ITN NANOVAION GMBH) 16. Januar 2003 (2003-01-16) das ganze Dokument	1-27
A	WO 99 46351 A (AVERITT RICHARD D ; HALAS NANCY J (US); OLDENBURG STEVEN J (US); WM) 16. September 1999 (1999-09-16) Beispiele 1,4	1-27

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. September 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung und Patentfamilie gehören

Internat. Pat. Anzeichen

PCT/EP 02/13942

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10131173	A	16-01-2003	DE 10131173 A1	16-01-2003
WO 9946351	A	16-09-1999	US 6344272 B1	05-02-2002
			AU 2994799 A	27-09-1999
			CA 2329436 A1	16-09-1999
			EP 1062291 A1	27-12-2000
			US 2002187347 A1	12-12-2002
			WO 9946351 A1	16-09-1999
			US 2002169235 A1	14-11-2002
			US 6428811 B1	06-08-2002
			US 2001002275 A1	31-05-2001